



①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Patentschrift

⑩ DE 195 33 459 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:

C 08 G 63/89

C 08 G 63/90

B 01 D 11/00

C 12 P 7/62

C 08 G 63/06

// C 08 J 11/08, C 08 L

67:04 (C 12 P 7/62,

C 12 R 1:01)

②① Aktenzeichen: 195 33 459.0-44

②② Anmeldetag: 9. 9. 95

④③ Offenlegungstag: —

④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 11. 96

THE BRITISH LIBRARY

12 DEC 1996

SCIENCE REFERENCE AND
INFORMATION SERVICE

DE 195 33 459 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258
Schkopau, DE

⑦② Erfinder:

Sela, Marion, 06128 Halle, DE; Metzner, Klaus, Dr.,
06124 Halle, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

EP 03 55 307 A2

⑤④ Verwendung von Ethyllactat als Extraktionsmittel für Polyhydroxyalkansäuren

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Ethyllactat zur Gewinnung von Homo- oder Copolymerisaten der Hydroxyalkansäure aus einem dieses enthaltenden Stoff. Insbesondere erfolgt die Gewinnung von Polyhydroxyalkansäuren aus dem Zellmaterial von Mikroorganismen durch Extraktion mit Ethyllactat.

DE 195 33 459 C 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Extraktionsmitteln zur Gewinnung von Homo- oder Copolymerisaten der Hydroxyalkansäure aus solchen Stoffen, welche diese Hydroxyalkansäuren enthalten oder zur Gewinnung von Homo- oder Copolymerisaten der Hydroxyalkansäuren in ihrer Form aus verunreinigten Polyhydroxyalkansäuren oder deren Recyclaten.

Verschiedene Mikroorganismen bilden unter bestimmten Fermentationsbedingungen polymere Hydroxyalkansäuren, wie zum Beispiel Poly- β -Hydroxybuttersäure oder Polyhydroxyvaleriansäure. Zur Gewinnung dieser Polyester aus der Bakterienbiomasse sind verschiedene Verfahren der Extraktion mit Lösungsmitteln bekannt, die als spezifische Lösungsmittel chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform (US-PS 3275610) oder 1,2-Dichlorethan (EP-PS 14490, EP-PS 15123), deren Mischung mit einem Alkohol (US-PS 3044942) oder Pyridin (US-PS 3036959) einsetzen. Nach DD 2 29 428 A1 kommt Essigsäureanhydrid als Extraktionsmittel für die Gewinnung von Poly- β -Hydroxybuttersäure zur Anwendung, jedoch mit dem Nachteil eines nicht vollständig von Restgerüchen freien Polyesters.

In US-PS 410533 werden cyclische Kohlensäureester wie Ethylen- oder Propylencarbonat als Lösungsmittel für Poly- β -Hydroxybuttersäure vorgeschlagen. Da diese Extraktionsmittel jedoch in heißem Zustand eine erhöhte Aggressivität aufweisen, ist ein gefahrloser Einsatz nicht in jedem Fall gewährleistet.

In der Patentschrift DD 2 39 609 A1 wird zur Gewinnung von Poly- β -Hydroxybuttersäure aus getrockneter Bakterienbiomasse als Extraktionsmittel eine Mischung aus 1,2-Dichlorethan und Methanol im Verhältnis 1 : 5 bis 1 : 30 eingesetzt, wobei die Extraktionstemperaturen zwischen 40°C und 75°C betragen.

In einem Temperaturbereich der Extraktion zwischen 100°C bis 150°C stellt die EP-PS 0355 307 B1 ein Verfahren zur Extraktion von Poly- β -Hydroxybuttersäure vor, bei welchem Diole, acetalisierte Triole, Di- oder Tricarbonsäureester, deren Gemische oder -Butyrolacton zum Einsatz kommen.

Dem überwiegenden Teil der vorgeschlagenen Extraktionsmittel ist jedoch nachteilig, daß durch eine notwendige lange Extraktionszeit eine Depolymerisierung der Polyhydroxyalkansäuren auftritt, so daß bei diesen Methoden entweder eine schlechte Ausbeute oder ein Abbau des Molekulargewichtes der Polyhydroxyalkansäuren in Kauf genommen werden muß. Andererseits zeigt sich auch bei den angewendeten hohen Extraktionstemperaturen zwischen 100°C und 150°C ein Abbau des Molekulargewichtes, was für die Anwendung der Polyhydroxyalkansäuren oder deren Copolymere als Thermoplast nachteilige Folgen hat.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für die Gewinnung von Homo- oder Copolymerisaten der Hydroxyalkansäuren ein mit Wasser mischbares Extraktionsmittel vorzuschlagen, welches das Molekulargewicht des Polymeren während des Behandlungsprozesses wenig beeinflusst und physiologisch unbedenklich ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Ethyllactat als Extraktionsmittel eingesetzt wird. Das Herauslösen von Polyhydroxyalkansäuren kann entweder aus dem Zellmaterial des Mikroorganismus direkt oder nach vorherigem Aufschluß der Zellwände entsprechend bekannter Verfahren erfolgen. Es ist aber auch möglich, eine Verunreinigungen enthaltende Polyhydroxyalkansäure mit dem Extraktionsmittel Ethyllac-

tat zu behandeln, um nach den bekannten Verfahrensschritten der Umfällung polymere Hydroxyalkansäuren zu erhalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Extraktionsmittel ist aber auch die Möglichkeit gegeben, aus einem im Produktionsprozeß der Polyhydroxyalkansäuren anfallenden Abfall oder aus einem zur Wiederverarbeitung bereitgestellten Recyclat ein Homo- oder Copolymeres der Hydroxyalkansäuren in reiner Form zu gewinnen.

Solche in Ethyllactat löslichen polymeren Hydroxyalkansäuren können Poly- β -hydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure oder auch Polyhydroxypropionsäure sein sowie deren Copolymere. Dabei ist insbesondere das Copolymere von Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure von wirtschaftlichem Interesse.

Zur Gewinnung von reinen polymeren Hydroxyalkansäuren aus Zellmaterial von Mikroorganismen oder aus verunreinigten Polyhydroxyalkansäuren werden die bekannten Extraktionsverfahren angewendet, wobei das polymere Material vorher einer Trocknung unterzogen wird. Eine noch vorhandene Restfeuchte führt bei der Extraktion zu einem erhöhten Abbau des Molekulargewichtes.

Die Extraktion mit dem erfindungsgemäßen Lösungsmittel Ethyllactat erfolgt bei dessen Siedetemperatur (154°C) und das Ausfällen der polymeren Hydroxyalkansäuren kann mit Wasser erfolgen. Der größte Teil der Extraktionsmittel nach dem Stand der Technik ist jedoch mit Wasser nicht mischbar. Das Extraktionsverfahren unter Verwendung von Ethyllactat gestattet jedoch ein problemloses Ausfällen der polymeren Hydroxyalkansäuren aus deren Lösung ohne Auftreten von Mischungslücken.

Es sind aber auch andere aus dem Stand der Technik bekannte Fällmittel, wie Methanol oder niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe wegen ihrer Mischbarkeit mit dem Extraktionsmittel Ethyllactat und der Fällwirkung auf das System Ethyllactat/Polyhydroxyalkansäure anwendbar.

Das erfindungsgemäß verwendete Lösungsmittel Ethyllactat ist physiologisch in hohem Maße für Mensch und Tier verträglich und als Zusatzstoff für Lebensmittel unbedenklich. Somit haben die nach dem Behandlungsverfahren der Extraktion möglicherweise im Polymerstoff zurückbleibenden Lösungsmittelsuren bei dem potentiellen Verwendungen keine störende Wirkung auf die Umwelt.

Die Erfindung wird an folgendem Beispiel näher erläutert.

Unter Fermentationsbedingungen wurde der Mikroorganismus *Methylobacterium rhodesianum* kultiviert. Die sprühgetrocknete Biomasse mit einem Gehalt von 35% Polyhydroxybuttersäure (bezogen auf Feststoff) bei einer durchschnittlichen Molmasse von 250 000 D wurde mit Ethyllactat im Verhältnis 1 : 10 30 min bei 154°C im Rückfluß gekocht. Nach diesem Zeitraum waren 85% der Polyhydroxybuttersäure aus der Biomasse herausgelöst. Durch Ausfällen in Wasser konnte ein kurzfasriger Niederschlag aus reiner Polyhydroxybuttersäure erhalten werden, deren durchschnittliche Molmasse bei 200 000 D lag.

Patentansprüche

1. Verwendung von Ethyllactat als Extraktionsmittel zur Gewinnung eines Homo- oder Copolymerisates einer Hydroxyalkansäure aus einem dieses

Homo- oder Copolymerisat enthaltenden Stoff.
2. Verwendung von Ethyllactat nach Anspruch 1
zur Gewinnung eines Homo- oder Copolymerisa-
tes einer Hydroxyalkansäure aus dem Zellmaterial
eines Mikroorganismus.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65